

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 08-165357  
 (43) Date of publication of application : 25.06.1996

(51) Int.Cl. C08J 5/18  
 B29C 55/12  
 B29C 61/06  
 C08L 23/08  
 // B29K 23:00  
 B29K105:02  
 B29L 7:00

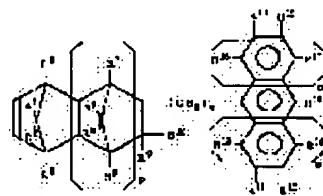
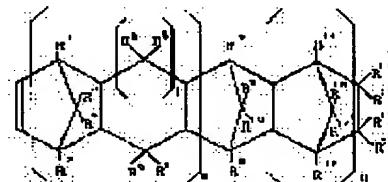
(21) Application number : 06-311033 (71) Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD  
 (22) Date of filing : 14.12.1994 (72) Inventor : NISHIJIMA SHIGETOSHI  
 HIROSE TOSHIYUKI  
 YAMAMOTO YOZO

## (54) THERMALLY SHRINKABLE SHEET OR FILM

### (57) Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a thermally shrinkable sheet or film which is excellent in shrink characteristics (thermal shrinkability), moistureproofness, chemical resistance, unsealability, and clarity, has a high stiffness, and allows an object to be inserted easily by biaxially orienting a specific resin.

**CONSTITUTION:** A thermally shrinkable sheet or film is obtd. by biaxially orienting a cycloolefin resin or a compsn. comprising the resin and a soft polymer. The resin is selected from among an ethylene-cycloolefin random copolymer (A) obtd. by copolymerizing ethylene with a cycloolefin represented by formula I (wherein n is 0-1; m=0; q is 0-1; R<sub>1</sub> to R<sub>18</sub>, R<sub>a</sub>, and R<sub>b</sub> are each H, halogen, or a hydrocarbon group, etc.) or formula II (wherein p and q are each 0 or higher; m and n are each 0-2; and R<sub>1</sub> to R<sub>19</sub> are each H, halogen, an aliph., alicyclic, or an arom. hydrocarbon group, alkoxy, etc.), a ring-opening (co)polymer (B) of the cycloolefin represented by formula I or II, a hydrogenation product (C) of (co)polymer B, and a grafting product (D) of (co)polymer A, B, or C.



### LEGAL STATUS

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-165357

(43)公開日 平成8年(1996)6月25日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 J 5/18	C E R	7639-4F		
B 29 C 55/12		61/06	7639-4F	
C 08 L 23/08	L C F			
// B 29 K 23:00				

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全19頁) 最終頁に統ぐ

(21)出願番号 特願平6-311033

(22)出願日 平成6年(1994)12月14日

(71)出願人 000005887  
三井石油化学工業株式会社  
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号  
(72)発明者 西島茂俊  
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号  
三井石油化学工業株式会社内  
(72)発明者 広瀬敏行  
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号  
三井石油化学工業株式会社内  
(72)発明者 山本陽造  
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号  
三井石油化学工業株式会社内  
(74)代理人 弁理士 鈴木俊一郎

(54)【発明の名称】 熱収縮性シートまたはフィルム

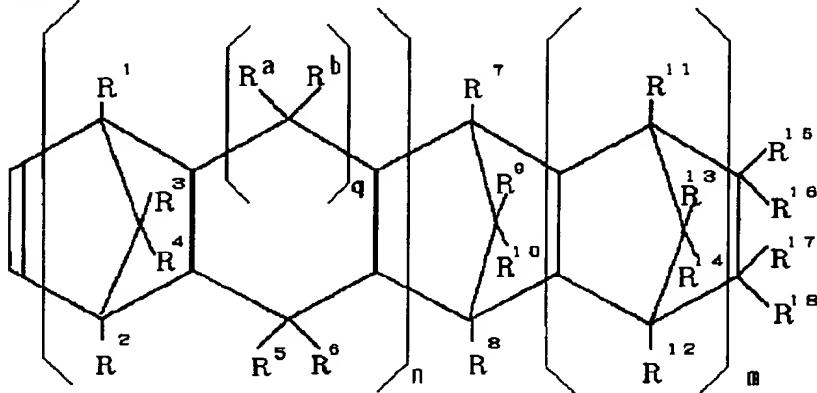
(57)【要約】

【構成】 [A] 下記 [I-1]、[I-2]、[I-3] および [I-4] からなる群から選択される少なくとも一種類の環状オレフィン系樹脂を二軸延伸してなることを特徴とする熱収縮性シートまたはフィルム。 [I-1] :エチレンと特定の式で表される環状オレフィンとを共重合させて得られるエチレン・環状オレフィンランダム共重合体、 [I-2] :上記環状オレフィンの開環重合体または共重合体、 [I-3] :上記 [I-2] 開環重合体または共重合体の水素化物、および [I-4] :上記 [I-1]、[I-2] または [I-3] のグラフト変性物。

【効果】 シュリンク特性(熱収縮性)、防湿性、耐薬品性、易開封性(引裂容易性)、透明性に優れ、剛性が高く熱収縮フィルムとして使用する際に内容物を挿入しやすい熱収縮性シートまたはフィルムが提供される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 [A] 下記 [I-1]、[I-2]、[I-3] および [I-4] からなる群から選択される少なくとも一種類の環状オレフィン系樹脂を二軸延伸してなることを特徴とする熱収縮性シートまたはフィルム：



(式 [I] 中、n は 0 または 1 であり、m は 0 または正の整数であり、q は 0 または 1 であり、R<sup>1</sup> ~ R<sup>18</sup> ならびに R<sup>a</sup> および R<sup>b</sup> は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基であり、R<sup>15</sup> ~ R<sup>18</sup> は互いに結合して単環または多環を形成していてもよく、かつ

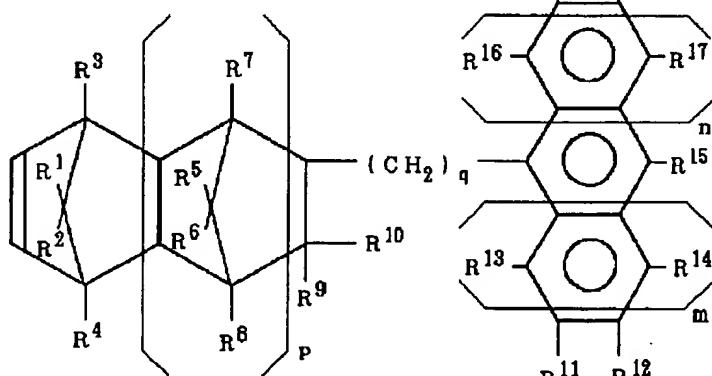
[I-1] エチレンと下記式 [I] または [II] で表される環状オレフィンとを共重合させて得られるエチレン・環状オレフィンランダム共重合体：

## 【化 1】

## … [I]

該単環または多環が二重結合を有していてもよく、また R<sup>15</sup> と R<sup>16</sup> とで、または R<sup>17</sup> と R<sup>18</sup> とでアルキリデン基を形成していてもよい。)、

## 【化 2】



(式 [II] 中、p および q は 0 または 1 以上の整数であり、m および n は 0、1 または 2 であり、R<sup>1</sup> ~ R<sup>19</sup> はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基、芳香族炭化水素基またはアルコキシ基であり、R<sup>9</sup> (または R<sup>10</sup>) が結合している炭素原子と、R<sup>13</sup> または R<sup>11</sup> が結合している炭素原子とは直接あるいは炭素数 1 ~ 3 のアルキレン基を介して結合していてもよく、また、n = m = 0 のとき R<sup>15</sup> と R<sup>12</sup> または R<sup>15</sup> と R<sup>19</sup> とは互いに結合して単環または多環の芳香族環を形成していてもよい。)、[I-2] 上記式

[I] または [II] で表される環状オレフィンの開環重合体または共重合体、[I-3] 上記 [I-2] 開環重合体または共重合体の水素化物、および [I-4] 上記 [I-1]、[I-2] または [I-3] のグラフト変性物。

【請求項 2】 [A] 上記 [I-1]、[I-2]、[I-3] および [I-4] からなる群から選択される少なくとも一種類の環状オレフィン系樹脂と、

[B] 下記 (i) ~ (v) からなる群から選択される少なくとも一種の軟質重合体とを含む環状オレフィン系樹脂組成物を二軸延伸してなることを特徴とする熱収縮性シ

ートまたはフィルム：

(i) エチレンと、エチレン以外の $\alpha$ -オレフィンと、前記式【I】または【II】で表される環状オレフィンとの共重合体であり、135°Cのデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.01~1.0dl/g、ガラス転移温度(Tg)が0°C以下である軟質環状オレフィン系共重合体、(ii)

少なくとも2種の $\alpha$ -オレフィンから形成される、ガラス転移温度(Tg)が0°C以下の非晶性ないし低結晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体、(iii) 少なくとも2種の $\alpha$ -オレフィンと、少なくとも1種の非共役ジエンとから形成される、ガラス転移温度(Tg)が0°C以下である $\alpha$ -オレフィン・ジエン系共重合体、(iv) ガラス転移温度(Tg)が0°C以下である芳香族ビニル系炭化水素・共役ジエンランダムもしくはブロック共重合体またはその水素化物、(v) イソブチレンから形成される軟質重合体または、イソブチレンと共役ジエンとから形成される軟質共重合体。

【請求項3】【A】上記【I-1】、【I-2】、【I-3】および【I-4】からなる群から選択される少なくとも一種類の環状オレフィン系樹脂層と、

【B】上記(i)~(v)からなる群から選択される少なくとも一種の軟質重合体層とからなる積層体を二軸延伸してなることを特徴とする熱収縮性シートまたはフィルム。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の技術分野】本発明は環状オレフィン系重合体と軟質重合体とからなる熱収縮性シートまたはフィルムに関する。さらに詳しくは、本発明は、シュリンク特性(熱収縮性)、防湿性、耐薬品性、易開封性(引裂容易性)、透明性に優れ、剛性が高く熱収縮フィルムとして使用する際に内容物を挿入しやすい熱収縮性シートまたはフィルムに関する。

##### 【0002】

【発明の技術的背景】特開平2-196832号公報において、本願出願人は、135°Cのデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.01~1.0dl/g、軟化温度(TM A)が70°C以上である【A】:エチレン成分と、特定の式で表される環状オレフィン成分(例:8-エチルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2.5</sup>.1<sup>7.10</sup>] -3-ドデセン)とからなる環状オレフィン系ランダム共重合体、または【B】:前記特定の式で表される環状オレフィンから選ばれる1種以上のオレフィン成分からなる開環重合体もしくはこの水素

化物を二軸延伸してなる環状オレフィン系重合体シートまたはフィルムが、透明性、防湿性、加熱収縮性等に優れることを見出し、既に提案している。

【0003】しかしながら、さらに鋭意研究したところ、上記環状オレフィン系ランダム重合体などの環状オレフィン系樹脂とこれと異なる特定の重合体とを組み合わせて用いると、得られる二軸延伸物は、シュリンク特性(熱収縮性)、防湿性、耐薬品性、易開封性(引裂容易性)、透明性に優れ、剛性が高く熱収縮フィルムとして使用する際に内容物を挿入しやすいことなどを見出し、本発明を完成するに至った。

【0004】なお、本願出願人は、特定の式で表される環状オレフィンから誘導される開環重合体、開環共重合体、該重合体あるいは共重合体の水素添加物、および、特定の式で表される環状オレフィンとエチレンとの付加重合体よりなる群から選ばれる、135°Cのデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.01~1.0dl/g、軟化温度が70°C以上である少なくとも一種類の環状オレフィン系樹脂と、特定の軟質重合体とからなるシートまたはフィルムが、引裂容易性、ガスバリヤー性等に優れることを見出し、特願平2-289637号公報において、すでに提案している。この公報には、得られる二軸延伸フィルムあるいはシートがヒートシール性、透明性などに優れることは記載されているが、該フィルム(シート)の熱収縮性については教示されていない。

##### 【0005】

【発明の目的】本発明は、シュリンク特性(熱収縮性)、防湿性、耐薬品性、易開封性(引裂容易性)、透明性に優れ、剛性が高く熱収縮フィルムとして使用する際に内容物を挿入しやすい熱収縮性シートまたはフィルムを提供することを目的としている。

##### 【0006】

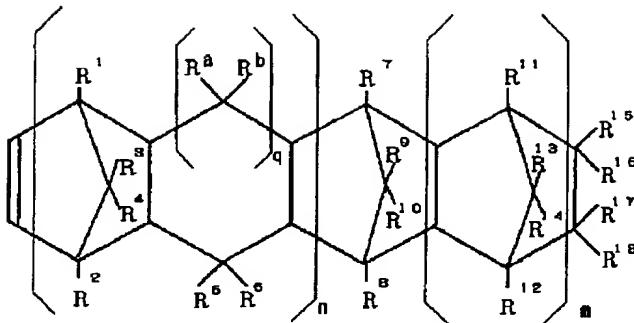
【発明の概要】本発明に係る第1の熱収縮性シートまたはフィルムは、

【A】下記【I-1】、【I-2】、【I-3】および【I-4】からなる群から選択される少なくとも一種類の環状オレフィン系樹脂を二軸延伸してなることを特徴としている。

【I-1】エチレンと下記式【I】または【II】で表される環状オレフィンとを共重合させて得られるエチレン・環状オレフィンランダム共重合体：

##### 【0007】

##### 【化3】

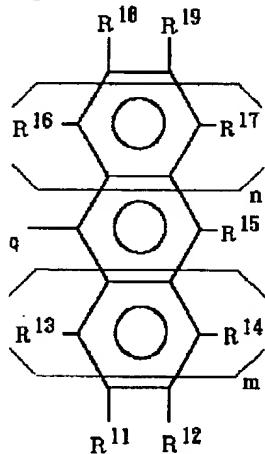
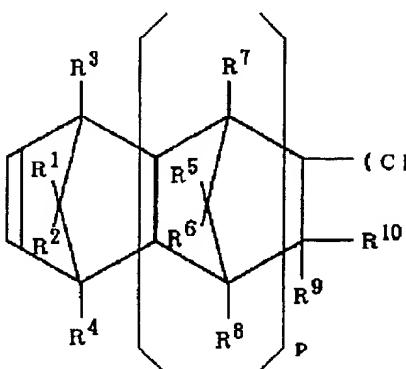


【0008】(式 [I] 中、n は 0 または 1 であり、m は 0 または 正の整数であり、q は 0 または 1 であり、R<sup>1</sup> ~ R<sup>18</sup> ならびに R<sup>a</sup> および R<sup>b</sup> は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基であり、R<sup>15</sup> ~ R<sup>18</sup> は互いに結合して単環または多環を形成してい

もよく、かつ該単環または多環が二重結合を有していてもよく、また R<sup>15</sup> と R<sup>16</sup> とで、または R<sup>17</sup> と R<sup>18</sup> とでアルキリデン基を形成しててもよい。)、

【0009】

【化4】



【0010】(式 [II] 中、p および q は 0 または 1 以上の整数であり、m および n は 0、1 または 2 であり、R<sup>1</sup> ~ R<sup>19</sup> はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基、芳香族炭化水素基またはアルコキシ基であり、R<sup>9</sup> (または R<sup>10</sup>) が結合している炭素原子と、R<sup>13</sup> または R<sup>11</sup> が結合している炭素原子とは直接あるいは炭素数 1 ~ 3 のアルキレン基を介して結合しててもよく、また、n = m = 0 のとき R<sup>15</sup> と R<sup>12</sup> または R<sup>15</sup> と R<sup>19</sup> とは互いに結合して単環または多環の芳香族環を形成しててもよい。)、【I-2】上記式 [I] または [II] で表される環状オレフィンの開環重合体または共重合体、【I-3】上記 [I-2] 開環重合体または共重合体の水素化物、および【I-4】上記 [I-1]、【I-2】または【I-3】のグラフト変性物。

【0011】本発明に係る第2の熱収縮性シートまたはフィルムは、

【A】上記 [I-1]、【I-2】、【I-3】および【I-4】か

らなる群から選択される少なくとも一種類の環状オレフィン系樹脂と、

【B】下記 (i) ~ (v) からなる群から選択される少なくとも一種の軟質重合体とを含む環状オレフィン系樹脂組成物を二軸延伸してなることを特徴としている。

【0012】(i) エチレンと、エチレン以外の  $\alpha$ -オレフィンと、前記式 [I] または [II] で表される環状オレフィンとの共重合体であり、135°Cのデカリン中で測定した極限粘度  $[\eta]$  が 0.01 ~ 1.0 dl/g、ガラス転移温度 (Tg) が 0°C 以下である軟質環状オレフィン系共重合体、(ii) 少なくとも 2 種の  $\alpha$ -オレフィンから形成される、ガラス転移温度 (Tg) が 0°C 以下の非晶性ないし低結晶性  $\alpha$ -オレフィン系共重合体、(iii) 少なくとも 2 種の  $\alpha$ -オレフィンと、少なくとも 1 種の非共役ジエンとから形成される、ガラス転移温度 (Tg) が 0°C 以下である  $\alpha$ -オレフィン・ジエン系共重合体、(iv) ガラス転移温度 (Tg) が 0°C 以下である芳香族ビニル系炭化水素・共役ジエンランダムもしくはブロック共重合体または

その水素化物、(v)イソブチレンから形成される軟質重合体または、イソブチレンと共役ジエンとから形成される軟質共重合体。

【0013】本発明に係る第3の熱収縮性シートまたはフィルムは、

【A】上記[I-1]、[I-2]、[I-3]および[I-4]からなる群から選択される少なくとも一種類の環状オレフィン系樹脂層と、

【B】上記(i)～(v)からなる群から選択される少なくとも一種の軟質重合体層とからなる積層体を二軸延伸してなることを特徴としている。

【0014】本発明に係る上記熱収縮性シートまたはフィルムは、シュリンク特性(熱収縮性)、防湿性、耐薬品性、易開封性(引裂容易性)、透明性に優れ、剛性が高く熱収縮フィルムとして使用する際に内容物を挿入しやすい。

【0015】

【発明の具体的な説明】以下、本発明に係る熱収縮性シートまたはフィルムについて具体的に説明する。

【0016】本発明に係る第1の熱収縮性シートまたはフィルムは、【A】：前記[I-1]、[I-2]、[I-3]および[I-4]からなる群から選択される少なくとも一種類の環状オレフィン系樹脂(環状オレフィン系樹脂【A】ともいう)を二軸延伸してなっている。

【0017】本発明に係る第2の熱収縮性シートまたはフィルムは、上記環状オレフィン系樹脂【A】と、

【B】：前記(i)～(v)からなる群から選択される少なくとも一種の軟質重合体(軟質重合体【B】ともいう)とを含む環状オレフィン系樹脂組成物を二軸延伸してなっている。

【0018】本発明に係る第2の熱収縮性シートまたはフィルムにおいては、下記軟質重合体のうちでも、前記 $\alpha$ -オレフィン系共重合体(ii)を用いると、特にフィルムインパクトに優れ、シュリンク特性、透明性、引張強度、引裂強度、ガス透過性、水蒸気透過性にバランス良く優れる傾向がある。

【0019】本発明に係る第3の熱収縮性シートまたはフィルムは、上記環状オレフィン系樹脂【A】からなる層(環状オレフィン系樹脂層)と、上記軟質重合体【B】からなる層(軟質重合体層)とからなる積層体を二軸延伸してなっている。

【0020】ここで環状オレフィン系樹脂【A】について説明する。

【A】環状オレフィン系樹脂

本発明では、環状オレフィン系樹脂【A】として、

【I-1】：エチレンと下記式【I】または【II】で表される環状オレフィンとのランダム共重合体、

【I-2】：下記式【I】または【II】で表される環状オ

レフィンの開環重合体または共重合体、

【I-3】：上記【I-2】開環重合体または共重合体の水素化物、および

【I-4】上記【I-1】、【I-2】または【I-3】のグラフト変性物から選ばれる少なくとも1種が用いられる。

【0021】本発明で用いられる環状オレフィン系樹脂【A】は、一般に非晶性または低結晶性であり、X線回折法によって測定される結晶化度が、通常20%以下、好ましくは10%以下であることが望ましい。

【0022】また環状オレフィン系樹脂【A】は、135℃のデカルブリ中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が、0.01～2.0 dl/g好ましくは0.03～1.0 dl/gさらに好ましくは0.05～8 dl/gであることが望ましい。

【0023】このような環状オレフィン系樹脂【A】の沃素価は通常5以下、その多くは1以下である。また、これらの環状オレフィン系樹脂について、示差走査型熱量計(DSC)を用いて融点の測定を行っても、融点が観察されないものが多い。

【0024】このような環状オレフィン系樹脂の別の性質として、ガラス転移温度(Tg)及び軟化温度(TMA)が高いことが挙げられる。ガラス転移温度(Tg)は、通常50～230℃の範囲内、多くの場合70～210℃の範囲内に測定される。このような環状オレフィンを用いることにより、得られる後述するような環状オレフィン系樹脂組成物の軟化温度は、通常は、70℃以上、好ましくは70～250℃、特に好ましくは90～250℃、さらに好ましくは90～230℃、そして、多くの場合100～200℃の範囲内に測定される。

【0025】また、環状オレフィン系樹脂の熱分解温度は、350～420℃、多くが370～400℃の範囲内にある。機械的性質としては、曲げ断性率が、通常 $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ の範囲内にあり、曲げ強度も通常300～1500 kg/cm<sup>2</sup>の範囲内にある。

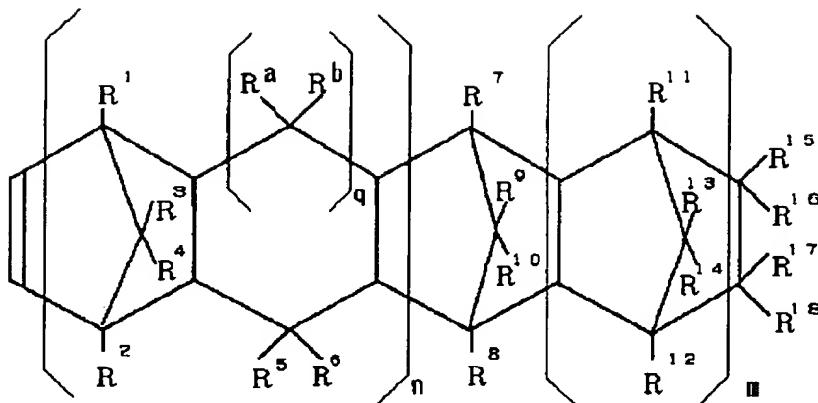
【0026】密度は0.86～1.10 g/cm<sup>3</sup>、その多くが0.88～1.08 g/cm<sup>3</sup>の範囲にある。また屈折率(ASTM D542)は1.47～1.58、多くの場合1.48～1.56の範囲内である。さらにこの環状オレフィン系樹脂は、前述のように実質的に非結晶性であるので融度(ヘイズ:ASTM D1003)が低く、透明性が高い。

【0027】ここでまず本発明で用いられる環状オレフィン系樹脂【A】を形成する式【I】または【II】で表される環状オレフィンについて説明する。

環状オレフィン

【0028】

【化5】



【0029】上記式【I】中、nは0または1であり、mは0または正の整数であり、qは0または1である。なおqが1の場合には、R<sup>a</sup>およびR<sup>b</sup>は、それぞれ独立に、下記の原子または炭化水素基であり、qが0の場合には、それぞれの結合手が結合して5員環を形成する。

【0030】R<sup>1</sup>～R<sup>18</sup>ならびにR<sup>a</sup>およびR<sup>b</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基である。ここでハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。

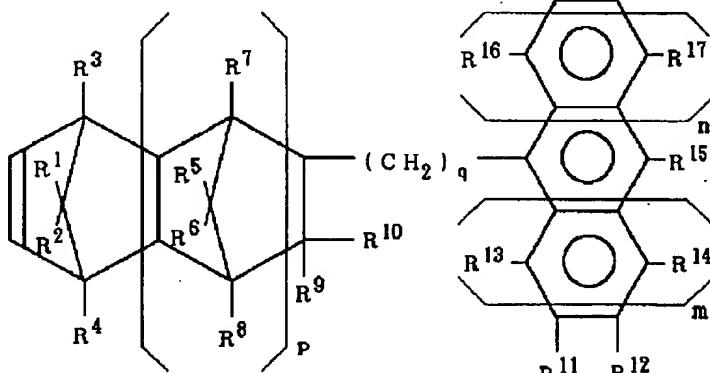
【0031】また炭化水素基としては、それぞれ独立に、通常炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数3～15のシクロアルキル基、芳香族炭化水素基が挙げられる。より具体的には、アルキル基としては、メチル

基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、アミル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基およびオクタデシル基が挙げられ、シクロアルキル基としては、シクロヘキシル基が挙げられ、芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基などが挙げられる。

【0032】これらの炭化水素基は、ハロゲン原子で置換されていてもよい。さらに上記式【I】において、R<sup>15</sup>～R<sup>18</sup>がそれぞれ結合して（互いに共同して）単環または多環を形成していてもよく、しかもこのようにして形成された単環または多環は二重結合を有していてもよい。ここで形成される単環または多環を具体的に下記に例示する。

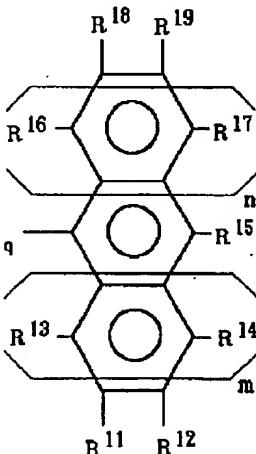
【0033】

【化6】



【0034】式【II】中、pおよびqは0または正の整数であり、mおよびnは0、1または2である。またR<sup>1</sup>～R<sup>19</sup>は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基またはアルコキシ基である。

【0035】ハロゲン原子は、上記式【I】におけるハロゲン原子と同じ意味である。また炭化水素基として



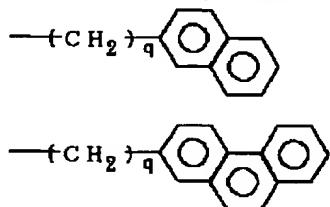
…【III】

は、それぞれ独立に炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数1～20のハロゲン化アルキル基、炭素原子数3～15のシクロアルキル基または芳香族炭化水素基が挙げられる。より具体的には、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、アミル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル

基およびオクタデシル基が挙げられ、シクロアルキル基としては、シクロヘキシル基が挙げられ、芳香族炭化水素基としては、アリール基およびアラルキル基、具体的には、フェニル基、トリル基、ナフチル基、ベンジル基およびフェニルエチル基などが挙げられる。

【0036】アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基およびプロポキシ基などを挙げることができる。これらの炭化水素基およびアルコキシ基は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子で置換してもよい。

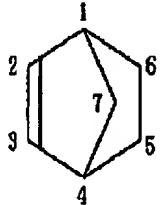
【0037】ここで、R<sup>9</sup>およびR<sup>10</sup>が結合している炭素原子と、R<sup>13</sup>が結合している炭素原子またはR<sup>11</sup>が結合している炭素原子とは、直接あるいは炭素原子数1～3のアルキレン基を介して結合していてもよい。すなわち



【0040】ここで $q$ は式 [II] における $q$ と同じ意味である。上記のような式 [I] または [II] で示される環状オレフィンを、より具体的に下記に例示する。

[0 0 4 1]

【化8】



【0042】で示されるビシクロ [2.2.1] -2-ヘプテン (=ノルボルネン) (上記一般式中において、1~7の数字は、炭素の位置番号を示す。) および該化合物に炭化水素基が置換した誘導体が挙げられる。

【0043】この炭化水素基として、5-メチル、5,6-ジメチル、1-メチル、5-エチル、5-n-ブチル、5-イソブチル、7-メチル、5-フェニル、5-メチル-5-フェニル、5-ベンジル、5-トリル、5-(エチルフェニル)、5-(イソプロピルフェニル)、5-(ビフェニル)、5-( $\beta$ -ナフチル)、5-( $\alpha$ -ナフチル)、5-(アントラセニル)、5,6-ジフェニルを例示することができる。

【0044】さらに他の誘導体として、シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物、1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン、1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-ヘキサヒドロアントラセンなどのビシクロ [2.2.1] -2-ヘプテン誘導体を例示することができる。

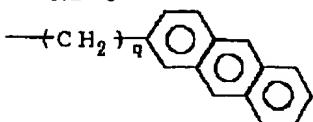
【0045】この他、トリシクロ [4.3.0.1<sup>2,5</sup>] -3-デセン、2-メチルトリシクロ [4.3.0.1<sup>2,5</sup>] -3-デセン、5-メチルトリシクロ [4.3.0.1<sup>2,5</sup>] -3-デセンなどのトリ

ち上記二個の炭素原子がアルキレン基を介して結合している場合には、R<sup>9</sup>およびR<sup>13</sup>で表される基が、またはR<sup>10</sup>およびR<sup>11</sup>で表される基が互いに共同して、メチレン基(-CH<sub>2</sub>-)、エチレン基(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-)またはプロピレン基(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-)のうちのいずれかのアルキレン基を形成している。

【0038】さらに、 $n=m=0$ のとき、 $R^{15}$  と  $R^{12}$  または  $R^{15}$  と  $R^{19}$  とは互いに結合して単環または多環の芳香族環を形成していてもよい。この場合の単環または多環の芳香族環として、たとえば下記のような  $n=m=0$  のとき  $R^{15}$  と  $R^{12}$  がさらに芳香族環を形成している基が挙げられる。

[0039]

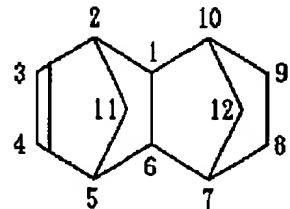
【化7】



シクロ [4.3.0.1<sup>2,5</sup>] -3-デセン誘導体、トリシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>] -3-ウンデセン、10-メチルトリシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>] -3-ウンデセンなどのトリシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>] -3-ウンデセン誘導体、

[0046]

【化9】



【0047】で示されるテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1.7,10] -3-ドデセンおよびこれに炭化水素基が置換した誘導体が挙げられる。該炭化水素基として、8-メチル、8-エチル、8-プロピル、8-ブチル、8-イソブチル、8-ヘキシル、8-シクロヘキシル、8-ステアリル、5,10-ジメチル、2,10-ジメチル、8,9-ジメチル、8-エチル-9-メチル、11,12-ジメチル、2,7,9-トリメチル、2,7-ジメチル-9-エチル、9-イソブチル-2,7-ジメチル、9,11,12-トリメチル、9-エチル-11,12-ジメチル、9-イソブチル-11,12-ジメチル、5,8,9,10-テトラメチル、8-エチリデン、8-エチリデン-9-メチル、8-エチリデン-9-エチル、8-エチリデン-9-イソプロピル、8-エチリデン-9-ブチル、8-n-プロピリデン、8-n-プロピリデン-9-メチル、8-n-プロピリデン-9-エチル、8-n-プロピリデン-9-ブチル、8-イソプロピリデン、8-イソプロピリデン-9-メチル、8-イソプロピリデン-9-エチル、8-イソプロピリデン-9-ブチル、8-イソプロピリデン-9-イソプロピル、8-イソプロピリデン-9-ブチル、8-クロロ、8-ブロモ、8-

フルオロ、8,9-ジクロロ、8-フェニル、8-メチル-8-フェニル、8-ベンジル、8-トリル、8-(エチルフェニル)、8-(イソプロピルフェニル)、8,9-ジフェニル、8-(ビフェニル)、8-( $\beta$ -ナフチル)、8-( $\alpha$ -ナフチル)、8-(アントラセニル)、5,6-ジフェニル等を例示することができる。

【0048】さらには、(シクロペントジエン-アセナフチレン付加物)とシクロペントジエンとの付加物などのテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン誘導体、ペントシクロ[6.5.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,13</sup>] -4-ペントデセンおよびその誘導体、ペントシクロ[7.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>9,12</sup>.0<sup>8,13</sup>] -3-ペントデセンおよびその誘導体、ペントシクロ[8.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>9,12</sup>.0<sup>8,13</sup>] -3-ヘキサデセンおよびその誘導体、ペントシクロ[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>] -4-ヘキサデセンおよびその誘導体、ヘキサシクロ[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>] -4-ヘプタデセンおよびその誘導体、ヘプタシクロ[8.7.0.1<sup>2,9</sup>.1<sup>4,7</sup>.1<sup>11,17</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>12,16</sup>] -5-エイコセンおよびその誘導体、ヘプタシクロ[8.7.0.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,17</sup>.1<sup>12,15</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>11,16</sup>] -4-エイコセンおよびその誘導体、ヘプタシクロ[8.8.0.1<sup>2,9</sup>.1<sup>4,7</sup>.1<sup>11,18</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>12,17</sup>] -5-ヘンエイコセンおよびその誘導体、オクタシクロ[8.8.0.1<sup>2,9</sup>.1<sup>4,7</sup>.1<sup>11,18</sup>.1<sup>13,16</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>12,17</sup>] -5-ドコセンおよびその誘導体、ノナシクロ[10.9.1.1<sup>4,7</sup>.1<sup>13,20</sup>.1<sup>15,18</sup>.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>12,21</sup>.0<sup>14,19</sup>] -5-ペントコセンおよびその誘導体などが挙げられる。

【0049】なお、本発明で使用することのできる前記した式【I】または式【II】で示される環状オレフィンの具体例は上記した通りであるが、これら化合物のより具体的な構造については、本願出願人の出願に係る特願平5-196475号出願当初明細書の段落番号【0032】～【0054】に示されており、本願発明においてもここに例示されるものを本願発明の環状オレフィンとして使用することができる。

【0050】上記のような一般式【I】または【II】で表される環状オレフィンは、シクロペントジエンと対応する構造を有するオレフィン類とを、ディールス・アル

マー反応させることによって製造することができる。

【0051】これらの環状オレフィンは、単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。本発明で用いられる環状オレフィン系樹脂は、上記のような式【I】または【II】で表される環状オレフィンを用いて、たとえば特開昭60-168708号、同61-120816号、同61-115912号、同61-115916号、同61-271308号、同61-272216号、同62-252406号および同62-252407号などの公報において本出願人が提案した方法に従い、適宜条件を選択することにより製造することができる。

【0052】【I-1】エチレン・環状オレフィンランダム共重合体

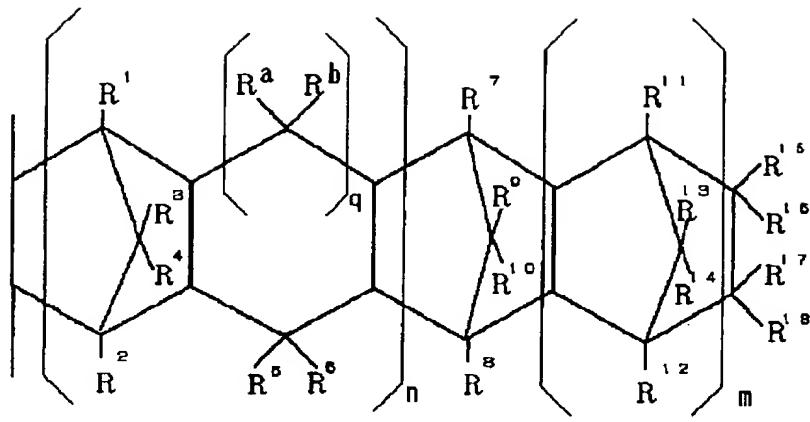
【I-1】エチレン・環状オレフィンランダム共重合体は、エチレンから誘導される構成単位を通常は20～95モル%、好ましくは30～90モル%の量で、環状オレフィンから誘導される構成単位を通常は5～80モル%、好ましくは10～70モル%の量で含有している。なおエチレンおよび環状オレフィンの組成比は、<sup>13</sup>C-NMRによって測定される。

【0053】この【I-1】エチレン・環状オレフィンランダム共重合体では、上記のようなエチレンから誘導される構成単位と環状オレフィンから誘導される構成単位とが、ランダムに配列して結合し、実質的に線状構造を有している。この共重合体が実質的に線状であって、実質的にゲル状架橋構造を有していないことは、この共重合体が有機溶媒に溶解した際に、この溶液に不溶分が含まれていないことにより確認することができる。たとえば極限粘度[ $\eta$ ]を測定する際に、この共重合体が135℃のデカリニに完全に溶解することにより確認することができる。

【0054】本発明で用いられる【I-1】エチレン・環状オレフィンランダム共重合体において、上記式【I】または【II】で表される環状オレフィンの少なくとも一部は、下記式【III】または【IV】で示される繰り返し単位を構成していると考えられる。

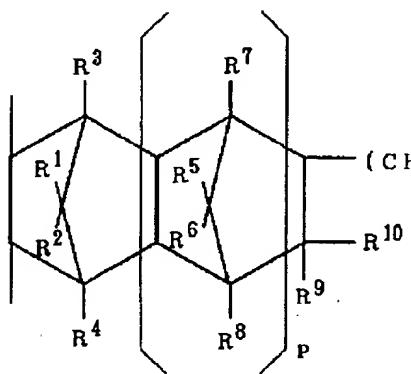
【0055】

【化10】



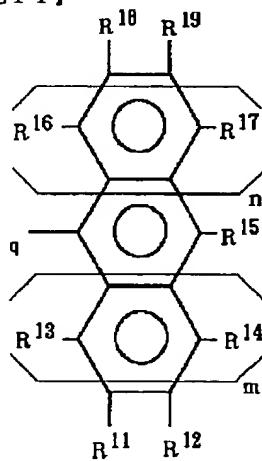
【0056】式【III】において、n、m、q、R¹～R¹⁸ならびにR<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>は式【I】と同じ意味である。

【0057】  
【化11】



【0058】式【IV】において、n、m、p、qおよびR¹～R¹⁹は式【II】と同じ意味である。また本発明で用いられる【I-1】エチレン・環状オレフィンランダム共重合体は、本発明の目的を損なわない範囲で必要に応じて他の共重合可能なモノマーから誘導される構成単位を有していてもよい。

【0059】このような他のモノマーとしては、上記のようなエチレンまたは環状オレフィン以外のオレフィンを挙げることができ、具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセンおよび1-エイコセンなどの炭素数3～20のα-オレフィン、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3,4-ジメチルシクロペンテン、3-メチルシクロヘキセン、2-(2-メチルブチル)-1-シクロヘキセンおよ



びシクロオクテン、3a,5,6,7a-テトラヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデンなどのシクロオレフィン、1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、ジシクロペンタジエンおよび5-ビニル-2-ノルボルネンなどの非共役ジエン類を挙げることができる。

【0060】これらの他のモノマーは、単独であるいは組み合わせて用いることができる。【I-1】エチレン・環状オレフィンランダム共重合体において、上記のような他のモノマーから誘導される構成単位は、通常は20モル%以下、好ましくは10モル%以下の量で含有されていてもよい。

【0061】本発明で用いられる【I-1】エチレン・環状オレフィンランダム共重合体は、エチレンと式【I】または【II】で表される環状オレフィンとを用いて上記公報に開示された製造方法により製造することができる。これらのうちでも、この共重合を炭化水素溶媒で行ない、触媒として該炭化水素溶媒に可溶性のバナジウム化合物および有機アルミニウム化合物から形成される

触媒を用いて【I-1】エチレン・環状オレフィンランダム共重合体を製造することが好ましい。

【0062】また、この共重合反応では固体状IVB族メタロセン系触媒を用いることもできる。ここで固体状IVB族メタロセン系触媒とは、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物と、有機アルミニウムオキシ化合物と、必要により配合される有機アルミニウム化合物とからなる触媒である。ここでVI族の遷移金属としては、ジルコニウム、チタンまたはハフニウムであり、これらの遷移金属は少なくとも1個のシクロペンタジエニル骨格を含む配位子を有している。ここで、シクロペンタジエニル骨格を含む配位子の例としてはアルキル基が置換していてもよいシクロペンタジエニル基またはインデニル基、テトラヒドロインデニル基、フロオレニル基を挙げることができる。これらの基は、アルキレン基など他の基を介して結合していてもよい。また、シクロペンタジエニル骨格を含む配位子以外の配位

子は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキル基等である。

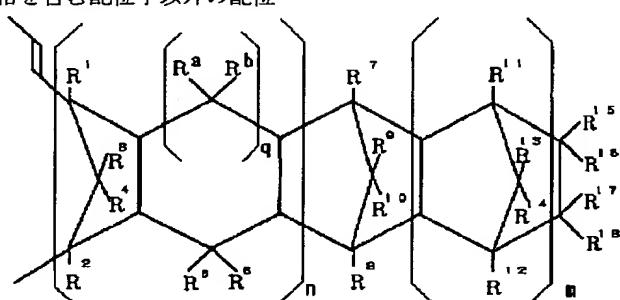
【0063】さらに有機アルミニウムオキシ化合物および有機アルミニウム化合物は、通常オレフィン系樹脂の製造に使用されるものを用いることができる。このような固体状IVB族メタロセン系触媒については、例えば特開昭61-221206号、同64-106号および特開平2-173112号公報等に記載されている。

【0064】【I-2】環状オレフィンの開環重合体または共重合体

環状オレフィンの開環重合体または開環共重合体において、上記式【I】または【II】で表される環状オレフィンの少なくとも一部は、下記式【V】または【VI】で表される繰り返し単位を構成していると考えられる。

【0065】

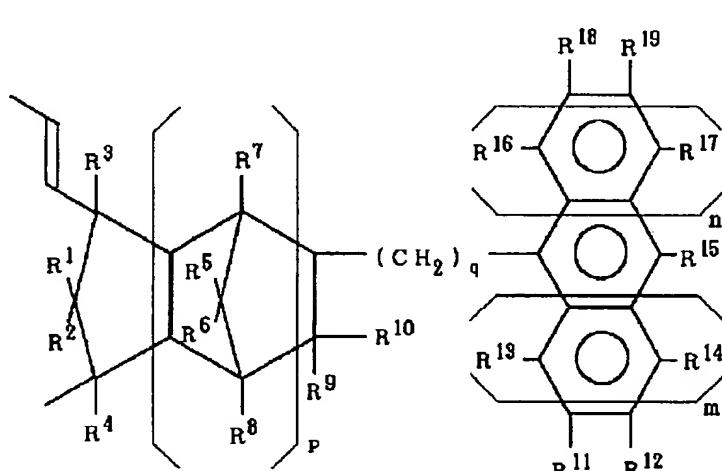
【化12】



…【V】

【0066】

【化13】



…【VI】

【0067】式【V】において、n、m、qおよびR<sup>1</sup>～R<sup>18</sup>ならびにR<sup>a</sup>およびR<sup>b</sup>は式【I】と同じ意味である。

【0068】式【VI】において、n、m、p、qおよびR<sup>1</sup>～R<sup>19</sup>は式【II】と同じ意味である。このような開環重合体または開環共重合体は、前記公報に開示された製造方法により製造することができ、例えば、上記式

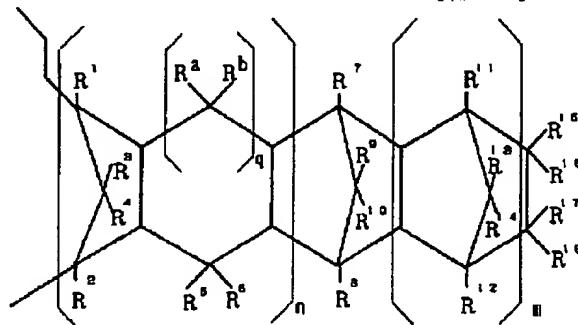
【I】で表される環状オレフィンを開環重合触媒の存在下に、重合または共重合させることにより製造することができる。

【0069】このような開環重合触媒としては、ルテニ

ウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、インジウムまたは白金などから選ばれる金属のハロゲン化物、硝酸塩またはアセチルアセトン化合物と、還元剤とからなる触媒、あるいは、チタン、パラジウム、ジルコニウムまたはモリブデンなどから選ばれる金属のハロゲン化物またはアセチルアセトン化合物と、有機アルミニウム化合物とからなる触媒を用いることができる。

【0070】 [I-3] 開環重合体または共重合体の水素化物

本発明で用いられる [I-3] 開環重合体または共重合体

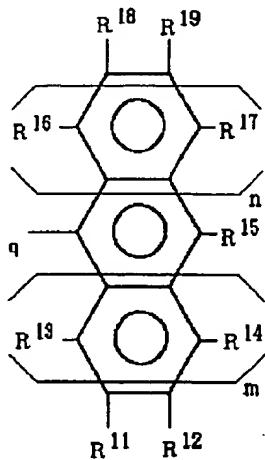
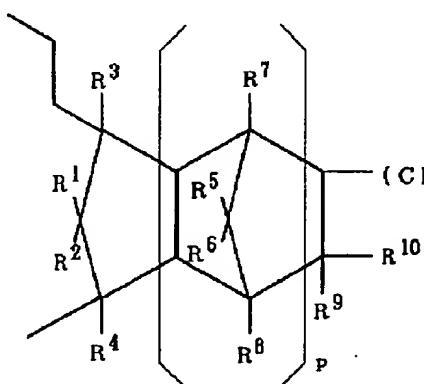


… [VII]

【0073】 式 [VII]において、n、m、q および R<sup>1</sup> ～ R<sup>18</sup> ならびに R<sup>a</sup> および R<sup>b</sup> は式 [I] と同じ意味である。

【0074】

【化14】



… [VIII]

【0075】 式 [VIII]において、n、m、p、q、R<sup>1</sup> ～ R<sup>19</sup> は式 [II] と同じ意味である。

【I-4】 グラフト変性物

環状オレフィン系樹脂のグラフト変性物は、上記の [I-1] エチレン・環状オレフィンランダム共重合体、 [I-2] 環状オレフィンの開環重合体または共重合体、または [I-3] 開環重合体または共重合体の水素化物のグラフト変性物である。

【0076】 この変性剤としては、通常不飽和カルボン酸類が用いられ、具体的に、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン

の水素化物は、上記のようにして得られる開環重合体または共重合体 [I-2] を、従来公知の水素添加触媒の存在下に水素化して得られる。

【0071】 この [I-3] 開環重合体または共重合体の水素化物において、式 [I] または [II] で表される環状オレフィンのうち少なくとも一部は、下記式 [VII] または [VIII] で表される繰り返し単位を有していると考えられる。

【0072】

【化14】

【0074】

【化15】

酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、エンドシス-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸(ナジック酸<sup>TM</sup>)などの不飽和カルボン酸、さらにこれら不飽和カルボン酸の誘導体たとえば不飽和カルボン酸無水物、不飽和カルボン酸ハライド、不飽和カルボン酸アミド、不飽和カルボン酸イミド、不飽和カルボン酸のエステル化合物などが挙げられる。

【0077】 不飽和カルボン酸の誘導体としては、より具体的に、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、塩化マレニル、マレイミド、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチル、グリシジルマレエートなどが挙げられる。

【0078】これらの変性剤うちでも、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸および $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸無水物たとえばマレイン酸、ナジック酸およびこれら酸の無水物が好ましく用いられる。これらの変性剤は、2種以上組合せて用いることもできる。

【0079】本発明で用いられる環状オレフィン系樹脂のグラフト変性物における変性率は、通常10モル%以下であることが望ましい。このような環状オレフィン系樹脂のグラフト変性物は、所望の変性率になるように環状オレフィン系樹脂に変性剤を配合してグラフト重合させ製造することもできるし、予め高変性率の変性物を調整し、次いでこの変性物と未変性の環状オレフィン系樹脂とを混合することにより製造することもできる。

【0080】環状オレフィン系樹脂と変性剤とから環状オレフィン系樹脂のグラフト変性物を得るには、従来公知のポリマーの変性方法を広く適用することができる。たとえば溶融状態にある環状オレフィン系樹脂に変性剤を添加してグラフト重合(反応)させる方法、あるいは環状オレフィン系樹脂の溶媒溶液に変性剤を添加してグラフト反応させる方法などによりグラフト変性物を得ることができる。

【0081】このようなグラフト反応は、通常60~350°Cの温度で行われる。またグラフト反応は、有機過酸化物およびアゾ化合物などのラジカル開始剤の共存下に行なうことができる。

【0082】また上記のような変性率の変性物は、環状オレフィン系樹脂と変性剤とのグラフト反応によって直接得ることができ、また環状オレフィン系樹脂と変性剤とのグラフト反応によって予め高変性率の変性物を得た後、この変性物を未変性の環状オレフィン系樹脂で所望の変性率となるように希釈することによって得ることもできる。

【0083】本発明では、環状オレフィン系樹脂[A]として、上記のような[I-1]、[I-2]、[I-3]および[I-4]のいずれかを単独で用いることができ、またこれらを組み合わせて用いることもできる。

【0084】これらのうち、エチレン・環状オレフィンランダム共重合体[I-1]が好ましく用いられる。本発明においては、この環状オレフィン系樹脂[A]に、さらに、他の樹脂を配合してなる樹脂組成物を用いることもできる。すなわち、上記環状オレフィン系樹脂[A]に種々の重合体をブレンドして環状オレフィン系樹脂に他の樹脂を微細に分散させた所謂「ポリマー・アロイ」を形成させてこれを二軸延伸してフィルム成形することができる。ここで環状オレフィン系樹脂と共にポリマー・アロイを形成することができる重合体(樹脂成分)を以下に例示する。本発明に係る第2の熱収縮性シートまたはフィルムにおいては、このような重合体のうちでも、下記「1個または2個の不飽和結合を有する炭化水素から誘導される重合体(1)」(ポリオレフィン)、あるいは

は下記「軟質重合体(17)」が好ましく、さらに、下記「 $\alpha$ -オレフィン系共重合体(ii)」が特にフィルムインパクトに優れ、シュリンク特性、透明性、引張強度、引裂強度、ガス透過性、水蒸気透過性にバランス良く優れるため好適に用いられる。

【0085】また、本発明に係る第3の熱収縮性シートまたはフィルムにおいては、環状オレフィン系樹脂

[A]と積層される他の樹脂として、特にポリアミド、エチレンとビニルアルコールとの共重合体、エチレンと酢酸ビニルとの共重合体(EVA)、ポリビニリデンクロライド(PVDE)、ポリオレフィンが好適に用いられる。

【0086】添加し得る他の樹脂成分

(1) 1個または2個の不飽和結合を有する炭化水素から誘導される重合体。

具体的には、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルブテン-1、ポリ4-メチルペンテン-1、ポリブテン-1およびポリスチレンなどのポリオレフィンが挙げられる。なおこれらのポリオレフィンは架橋構造を有していてもよい。

(2)ハロゲン含有ビニル重合体。

【0087】具体的にはポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリクロロブレン、塩素化ゴムなどが挙げられる。

(3)  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸とその誘導体から誘導される重合体。

【0088】具体的にはポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリル、または前記の重合体を構成するモノマーとの共重合体、たとえばアクリロニトリル・ブタジエン・ステレン共重合体、アクリロニトリル・ステレン共重合体、アクリロニトリル・ステレン・アクリル酸エステル共重合体などが挙げられる。

(4)不飽和アルコールおよびアミンまたはそのアシル誘導体またはアセタールから誘導された重合体。

【0089】具体的にはポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリスレアリン酸ビニル、ポリ安息香酸ビニル、ポリマレイン酸ビニル、ポリビニルブチラール、ポリアリルフタレート、ポリアリルメラミン、または前記重合体を構成するモノマーとの共重合体、たとえばエチレン、酢酸ビニル共重合体などが挙げられる。

(5)エポキシドから誘導された重合体。

【0090】具体的にはポリエチレンオキシドまたはビスグリジルエーテルから誘導された重合体などが挙げられる。

(6)ポリアセタール。

【0091】具体的にはポリオキシメチレン、ポリオキシエチレン、コモノマーとしてエチレンオキシドを含むようなポリオキシメチレンなどが挙げられる。

(7)ポリフェニレンオキシド。

(8) ポリカーボネート。

(9) ポリスルフォン。

(10) ポリウレタンおよび尿素樹脂。

(11) ジアミンおよびジカルボン酸および/またはアミノカルボン酸または相応するラクタムから誘導されたポリアミドおよびコポリアミド。

【0092】具体的にはナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12などが挙げられる。

(12) ジカルボン酸およびジアルコールおよび/またはオキシカルボン酸または相応するラクトンから誘導されたポリエステル。

【0093】具体的にはポリエステルテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ1,4-ジメチロール・シクロヘキサンテレフタレートなどが挙げられる。

(13) アルデヒドとフェノール、尿素またはメラミンから誘導された架橋構造を有した重合体。

【0094】具体的には、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂、尿素・ホルムアルデヒド樹脂、メラミン・ホルムアルデヒド樹脂などが挙げられる。

(14) アルキッド樹脂。

【0095】具体的にはグリセリン・フタル酸樹脂などが挙げられる。

(15) 飽和および不飽和ジカルボン酸と多価アルコールとのコポリエステルから誘導され、架橋剤としてビニル化合物を使用して得られる不飽和ポリエステル樹脂ならびにハロゲン含有改質樹脂。

(16) 天然重合体。

【0096】具体的にはセルロース、ゴム、蛋白質、あるいはそれらの誘導体たとえば酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、セルロースエーテルなどが挙げられる。

(17) 軟質重合体。

【0097】軟質重合体としては、以下に述べる(i)～(v)の群から選ばれるゴム状成分が挙げられる。なお、前記環状オレフィン系樹脂【A】とこれらゴム状成分とからなる環状オレフィン系樹脂組成物は、とくに衝撃強度に優れている。これらゴム状成分には、さらに、有機過酸化物の存在下に架橋反応を行なってもよく、このように有機過酸化物架橋を行なったゴム状成分を用いると、耐衝撃性に優れた熱収縮性シートまたはフィルムが得られるので好ましい。

【0098】以下、本発明で好ましく使用される軟質重合体について説明する。

【環状オレフィン成分を含む軟質重合体(i)】環状オレフィン成分を含む軟質重合体は、エチレン成分と前記環状オレフィン系樹脂を調製する際に使用したものと同種の環状オレフィン(式【I】あるいは式【II】)成分と共に重合させることにより得られる共重合体である。この軟質重合体(i)には、環状オレフィン成分およびエチレン成分を必須成分とする他に、 $\alpha$ -オレフィン成

分を本発明の目的を損なわない範囲で使用することができる。

【0099】 $\alpha$ -オレフィンとしては、たとえば、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられる。これらの中では、炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィンが好ましい。また、ノルボルネン、エチリデンノルボルネン、ジシクロペントジエンなどの環状オレフィン、環状ジエンも好ましい。

【0100】環状オレフィン成分を含む軟質重合体

(i)において、エチレン成分は40～98モル%、好ましくは50～90モル%の範囲で用いられる。 $\alpha$ -オレフィン成分は2～50モル%の範囲で用いられ、環状オレフィン成分は2～20モル%、好ましくは2～15モル%の範囲で用いられる。

【0101】軟質重合体(i)は、前記環状オレフィン系樹脂と相違して、ガラス転移温度( $T_g$ )が0℃以下、好ましくは-10℃以下であって、135℃のデカリン中で測定した極限粘度[η]が、通常は0.01～1.0dL/g、好ましくは0.8～7dL/gである。軟質重合体(i)はX線回折法により測定した結晶化度が通常は0～10%、好ましくは0～7%、特に好ましくは0～5%の範囲のものである。

【0102】軟質重合体(i)は、特開昭60-168708号公報、特開昭61-120816号公報、特開昭61-115912号公報、特開昭61-271308号公報、特開昭61-272216号公報、特開昭62-252406号公報、特開昭62-252406号公報などで本出願人が提案した方法に従い適宜に条件を選択して製造することができる。

【0103】 $[\alpha$ -オレフィン系共重合体(ii)]軟質重合体として用いられる $\alpha$ -オレフィン系共重合体(iii)は、少なくとも2種の $\alpha$ -オレフィンからなり、非晶性ないし低結晶性の共重合体である。具体的な例としては、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体およびプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体がある。

【0104】エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体を構成する $\alpha$ -オレフィンは、通常炭素数3～20のものが用いられ、具体的には、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンおよび1-デセンなど、あるいはこれらの混合物が挙げられる。この内、特に炭素数3～10の $\alpha$ -オレフィンが好ましい。

【0105】エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体のモル比(エチレン/ $\alpha$ -オレフィン)は、 $\alpha$ -オレフィンの種類によつても異なるが、一般に40/60～95/5である。また、上記モル比は $\alpha$ -オレフィンがプロピレンである場合には40/60～90/10であることが好ましく、 $\alpha$ -オレフィンが炭素数4以上である場合には

50/50~95/5であることが好ましい。

【0106】プロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体を構成する $\alpha$ -オレフィンとしては、通常炭素数4~20のものが用いられ、具体的には、1-ブテン、4-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンおよび1-デセンなど、あるいはこれらの混合物が挙げられる。このうち、特に炭素数4~10の $\alpha$ -オレフィンが好ましい。

【0107】上記のようなプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体においては、プロピレンと $\alpha$ -オレフィンとのモル比(プロピレン/ $\alpha$ -オレフィン)は、 $\alpha$ -オレフィンの種類によっても異なるが、一般に50/50~95/5である。

【0108】 $[\alpha$ -オレフィン・ジエン系共重合体(ii-i)]軟質重合体として使用される $\alpha$ -オレフィン・ジエン系共重合体(iii)としては、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・ジエン共重合体ゴム、プロピレン・ $\alpha$ -オレフィン・ジエン共重合体ゴムがある。

【0109】これらの共重合体ゴムを構成する $\alpha$ -オレフィンは、通常、炭素数3~20(プロピレン・ $\alpha$ -オレフィンの場合は4~20)の $\alpha$ -オレフィン、たとえばプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセンあるいはこれらの混合物などが挙げられる。これらの中では、炭素原子数3~10の $\alpha$ -オレフィンが好ましい。

【0110】また、これらの共重合体ゴムを構成するジエン成分は、1,4-ヘキサジエン、1,6-オクタジエン、2-メチル-1,5-ヘキサジエン、6-メチル-1,5-ヘプタジエンおよび7-メチル-1,6-オクタジエンのような鎖状非共役ジエン、シクロヘキサジエン、ジシクロヘキサジエン、メチルテトラヒドロインデン、5-ビニルノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネンおよび6-クロロメチル-5-イソプロペニル-2-ノルボルネンのような環状非共役ジエン、2,3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネンおよび2-プロペニル-2,2-ノルボルナジエンなどが挙げられる。

【0111】上記エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・ジエン共重合体ゴムでは、エチレンと $\alpha$ -オレフィンとのモル比(エチレン/ $\alpha$ -オレフィン)は、 $\alpha$ -オレフィンの種類によっても相違するが、一般には40/60~90/10である。

【0112】また、これら共重合体ゴム中におけるジエン成分から誘導される繰り返し単位の含有量は、通常は1~20モル%、好ましくは2~15モル%である。

【芳香族ビニル系炭化水素・共役ジエン系軟質共重合体(iv)]軟質重合体として使用される芳香族ビニル系炭化水素・共役ジエン系軟質共重合体は、芳香族ビニル系炭化水素、共役ジエン系のランダム共重合体、ブロック共重合体またはこれらの水素化物である。具体的にはス

チレン・ブタジエンブロック共重合体ゴム、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体ゴム、スチレン・イソブレンブロック共重合体ゴム、スチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体ゴム、水素添加スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体ゴム、スチレン・ブタジエンランダム共重合体ゴム、あるいはこれらのゴムにスチレン、アクリル酸メチル等をグラフト重合したゴムなどが用いられる。

【0113】これらの共重合体ゴムにおいて、水素添加した共重合体ゴムとは、上記の共重合体ゴム中に残存する二重結合の一部または全部を水素化した共重合体ゴムである。

【0114】本発明において、熱収縮性シートまたはフィルムの衝撃強度を上げる必要がある場合には、これらの共重合ゴムを用いるのが好ましい。

【イソブチレンまたはイソブチレン・共役ジエンからなる軟質重合体または共重合体(v)]軟質重合体として使用されるイソブチレン系軟質重合体または共重合体(v)は、具体的には、ポリイソブチレンゴム、ポリイソブレンゴム、ポリブタジエンゴム、イソブチレン・イソブレン共重合体ゴムなどである。

【0115】なお、軟質重合体である(ii)~(v)の共重合体の特性は、環状オレフィン系重合体(i)の特性とほぼ同様であり、135℃のデカルシン中で測定した極限粘度[η]が、通常は0.01~1.0dl/g、好ましくは0.08~7.0dl/gの範囲であり、ガラス転移温度(Tg)が通常は0℃以下、好ましくは-10℃以下、特に好ましくは-20℃以下である。また、X線回折法により測定した結晶化度は通常は0~10%、好ましくは0~7%、特に好ましくは0~5%の範囲内にある。

【0116】本発明においては、上記軟質重合体(17)などは、そのまで環状オレフィン系樹脂[A]と混練して熱収縮性シートまたはフィルムの製造に使用することができるが、例えば、まず環状オレフィン系樹脂中に上記軟質重合体などが分散している混練物を調製し、さらにこの混練物を有機過酸化物で処理することにより、混練物中の環状オレフィン系樹脂と軟質重合体などとの間に架橋構造を形成させてもよい。

【0117】ここで使用される有機過酸化物の例としては、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサンパーオキシドなどのケトンパーオキシド類、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン2,2-ビス(t-ブチルパーオキシ)オクタンなどのパーオキシケタール類、t-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジヒドロキシパーオキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシドなどのヒドロパーオキシド類、ジ-t-ブチルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン(商品名:パーエキサ25B)、2,5-ジメチル

-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3などのジアルキルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシドなどのジアシルパーオキシド類、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサンなどのパーオキシエステル類などを挙げることができる。

【0118】上記有機過酸化物成分の配合量は、環状オレフィン系樹脂【A】と軟質重合体成分との合計量100重量部に対して、通常は0.01~1重量部、好ましくは0.05~0.5重量部である。

【0119】そして、さらに架橋効率を高める目的で有機過酸化物で処理する際に、ラジカル重合性の官能基を分子内に2個以上有する化合物をさらに含有させると、耐衝撃性に優れた熱収縮性シートまたはフィルムが得られるので好ましい。

【0120】ラジカル重合性の官能基を分子内に2個以上有する化合物としては、ジビニルベンゼン、アクリル酸ビニル、メタアクリル酸ビニルなどを挙げることができる。これらの化合物は環状オレフィン系樹脂【A】と上記軟質重合体(17)との合計量100重量部に対して、通常は1重量部以下、好ましくは0.1~0.5重量部の量で使用される。

【0121】このような軟質重合体( (i) ~ (v) の軟質(共)重合体)は、環状オレフィン系樹脂【A】100重量部に対してその合計量が、通常0.01~40重量部、好ましくは0.05~30重量部、特に好ましくは0.1~20重量部の範囲内で使用することにより、シュリンク特性(熱収縮性)、防湿性、耐薬品性、易開封性(引裂容易性)、透明性に優れ、剛性が高く熱収縮フィルムとして使用する際に内容物を挿入しやすい等上記諸特性のバランスの良い熱収縮性シートまたはフィルムが得られる。

【0122】【その他の添加物】本発明に係る熱収縮性シートまたはフィルムは、上記環状オレフィン系樹脂【A】および、必要により配合される上記の「その他の樹脂成分」からなっているが、これらの成分に加えて、発明の目的を損なわない範囲で、従来公知の耐熱安定性、耐候安定性、帯電防止剤、スリップ剤、アンチプロッキング剤、防曇剤、滑剤、染料、顔料、天然油、合成油、ワックスなどが配合されていてもよい。

【0123】たとえば、任意成分として配合される安定剤としては、テトラキス【メチレン-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート】メタン、β-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アルキルエステル、2,2'-オキザミドビス【エチル-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートなどのフェノール系酸化防止剤、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、1,2-ヒドロキシステアリン酸カルシウムなどの脂肪酸金属塩、グリセリンモノ

ステアレート、グリセリンジステアレート、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールジステアレート、ペンタエリスリトールトリステアレートなどの多価アルコール脂肪酸エステルなどを挙げることができる。これらは単独で配合してもよいが、組み合わせて配合してもよい。たとえばテトラキス【メチレン-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート】メタンとステアリン酸亜鉛とグリセリンモノステアレートとの組み合わせなどを例示できる。これらの安定剤は、1種または2種以上組み合わせて用いることができる。

【0124】また、有機充填剤および無機充填剤としては、シリカ、ケイ藻土、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、軽石粉、軽石バルーン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ドロマイド、硫酸カルシウム、チタン酸カリウム、硫酸バリウム、亜硫酸カルシウム、タルク、クレー、マイカ、アスベスト、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスピーズ、ケイ酸カルシウム、モンモリロナイト、ペントナイト、グラファイト、アルミニウム粉、硫化モリブデン、ボロン繊維、炭化ケイ素繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維などを挙げることができる。

【0125】本発明で使用される環状オレフィン系樹脂と他の成分との混合方法としては、それ自体公知の方法が適用できる。たとえば各成分を同時に混合する方法である。

【0126】環状オレフィン系重合体と他の成分とは、公知の方法を利用して混合することができる。例えは各成分を同時に混合することができる。

【熱収縮性シートまたはフィルムの製造】上記のようにして調製された環状オレフィン系樹脂【A】(あるいは該樹脂【A】を含有する樹脂組成物)をTダイ法、インフレーション法、プレス成形法など、それ自体公知の方法を利用してシート状またはフィルム状に成形し、次いで一軸延伸または二軸延伸、好ましくは二軸延伸することにより、本発明の熱収縮性シートまたはフィルムを得ることができる。本発明に係る熱収縮性シートまたはフィルムの厚さは、その用途を考慮して適宜設定することができる。

【0127】未延伸シートあるいはフィルムを一軸あるいは二軸延伸する場合には、未延伸シートあるいはフィルムをガラス転移温度(Tg)以上の温度に加熱して延伸する方法が採用される。本発明において、延伸倍率は、例えば要求される強度等の特性を考慮して適宜設定することができる。また、延伸方法としては、ロール延伸法、テンダー延伸法、インフレーション法等、一般的に利用されている延伸方法を採用することができる。

【0128】本発明に係る熱収縮性シートまたはフィルムの製造方法の好ましい態様についてさらに具体的な例

を示して説明すると、まず前述のようにして調製された環状オレフィン系樹脂[A]（あるいは[A]を含有する樹脂組成物）を用い、Tダイ成形法またはインフレーション成形法などを利用して、例えば肉厚0.01～2mmのシートまたはフィルムを作製する。

【0129】次いで、上記のようにして調製したシートまたはフィルムを、このシートあるいはフィルムを形成している樹脂[A]（あるいは[A]を含有する樹脂組成物）のガラス転移温度(Tg)よりも0～60℃、好ましくは10～40℃高い温度に加熱する。次いで、このような温度に加熱された状態のシートあるいはフィルムを縦方向および横方向に逐次、あるいは両方向に同時に1.5～10倍に延伸することにより、例えば、厚さ1～100μm、好ましくは10～50μm程度の二軸延伸フィルムあるいはシートを得ることができる。このようにして得られた熱収縮性シートまたはフィルムの熱収縮率（%）は、用いられた環状オレフィン系樹脂[A]あるいは該樹脂[A]を含有する樹脂組成物の種類、熱処理温度(℃)によっても異なるが、上記環状オレフィン系樹脂[A]あるいは該樹脂[A]を含有する上記樹脂組成物を、例えば80～120℃程度の温度で熱処理した場合には、通常20～70%程度となる。

【0130】本発明においては、このような環状オレフィン系樹脂[A]を含有する樹脂組成物からなる熱収縮性シートまたはフィルムを製造する際には、他の樹脂として、上記「1個または2個の不飽和結合を有する炭化水素から誘導される重合体(1)」（ポリオレフィン）、あるいは上記「軟質重合体(17)」が好ましく用いられ、そのうちでも、上記「 $\alpha$ -オレフィン系共重合体(ii)」が特にフィルムインパクトに優れ、シュリンク特性、透明性、引張強度、引裂強度、ガス透過性、水蒸気透過性にバランス良く優れた熱収縮性シートまたはフィルムが得られるため好適に用いられる。

【0131】また、本発明に係る第3の熱収縮性シートまたはフィルムは、従来より公知の方法を適宜利用することにより製造することができ、例えば、上記環状オレフィン系樹脂[A]と、上述したような他の樹脂とを溶融状態でシート状に共押出し、次いで、上記のような量（延伸倍率、厚さ）となるように一軸または二軸延伸好ましくは二軸延伸することにより得られる。また、例えば、前述するような方法で得られた環状オレフィン系樹脂[A]シートあるいはフィルムと、他の樹脂シートあるいはフィルムとを積層し、加熱加圧して1枚の積層体を作製し、ついで上記のように延伸してもよい。

【0132】このようにして得られた本発明に係る熱収縮性シートまたはフィルムは、シュリンク特性、防湿性、耐薬品性、易開封性、透明性に優れ、また剛性が高く熱収縮フィルムとして使用する際に内容物を挿しやすい。しかもこの熱収縮性シートまたはフィルムはこれらの特性のバランスにも優れている。

【0133】このように本発明の熱収縮性シートまたはフィルムは、食品、薬品、器具、ノートなどの保存・運搬用の熱収縮性包装材料；キャップ、栓等の開封防止用シール包装材料；ボトル、容器等の熱収縮性ラベル材料に適している。

【0134】

【発明の効果】以上説明したように本発明に係る熱収縮性シートまたはフィルムは、シュリンク特性、防湿性に優れ、容易に引裂くことができる。このような特性を有するため、本発明の熱収縮性シートまたはフィルムは、たとえば、各種シュリンクフィルムとして有用であり、包装後の内容物の視認性、保護性等にも優れている。

【0135】

【実施例】以下に実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

【0136】なお、本発明における各種物性の測定方法および評価方法を次に示す。

(1) 溶融流れ指数(MFR<sub>r</sub>)

ASTM-D1238に準じて、所定の温度(℃)、荷重2.16kgで測定した。

(2) 軟化温度(TMA)

デュポン社製Thermo Mechanical Analyzerを用いて、厚さ1mmのシートの熱変形挙動により測定した。シート上に石英製針を乗せ、荷重4.9gをかけ、5℃/分の速度で昇温し、針が0.635mm浸入した温度をTMAとした。

(3) ガラス転移温度(Tg)

SEIKO電子工業製DSC-20を用いて昇温速度10℃/分で測定した。

(4) ヘイズ

ASTM-D1003に準じて測定した。

(5) 引張り試験

実施例で得られた発泡成形品から、ASTM TYPEIVダンベル型の紙片を打ち抜き、試験温度23℃でASTM-D638の方法で測定した。

(6) フィルムインパクト

成形品より100×100mmの試験片を切り取り、東洋精機製フィルムインパクトテスターを用いて測定した。衝撃頭 直径1インチ

(7) 引裂強度

JIS Z1702に準じ、エルメンンドルフ引裂法により測定した。測定温度は23℃である。

(8) シュリンク特性

成形品より、試験片を測定方向の長さ150mm、巾20mmの短冊状に切断し、長さ方向に間隔100mmの標線を記入する。次にその試験片を図1に示すような所定の温度に5分間おき収縮後の接線の長さを測定する。試験前後の標線間の長さより、次式を用いて収縮率を求める。

【0137】

【数1】  
〔試験前の標線の長さ-試験後の標線の長さ〕

収縮率(%) =  $\frac{\text{試験前の標線の長さ} - \text{試験後の標線の長さ}}{\text{試験前の標線の長さ}} \times 100$

【0138】(9) ガス透過率

酸素ガス透過率; MODERN CONTROL社製 OX-TRAN100型酸素ガス透過測定装置を用いて測定した。

【0139】炭酸ガス透過率; MODERN CONTROL社製 PERMATEX RMATRANC-IV型炭酸ガス透過測定装置を用いて測定した。

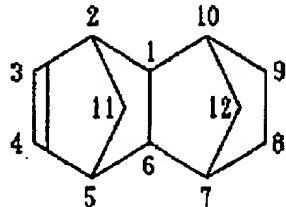
(10) 水蒸気透過率; MODERN CONTROL社製 PERMATEX NW-600型水蒸気透過測定装置を用いて40°C相対湿度90%で測定した。

【0140】

【実施例1】環状オレフィン系共重合体として、エチレンと1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン(換言すればテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン) (構造式);

【0141】

【化16】

【0142】: 以下「TCD」と略すとのランダム共重合体(<sup>13</sup>C-NMRで測定したエチレン含量68モル%で、135°Cのデカリニ中で測定した極限粘度[η]0.65d1/g、軟化温度(TMA)90°C、ガラス転移温度(Tg)80°C)を原料とし、押出機(30mmφ)を使用してT

ダイ成形法で肉厚100μmのシートを作製した。このシートをさらに密閉気温度110°C、延伸倍率2×2で、二軸延伸を行い、延伸フィルム(肉厚; 25μm)を作製した。得られたフィルムを試験片とし、その物性の測定を行った。

【0143】結果を表1と図1に示す。

【0144】

【実施例2】実施例1で用いたエチレンとTCDとのランダム共重合体のペレット3.4kgと、ゴム状成分としてエチレン・プロピレンランダム共重合体(エチレン含量80モル%; ガラス転移温度Tg-54°C、極限粘度[η]2.2d1/g)のペレット0.6kgとを混合した後、実施例1と同様な方法で肉厚25μmのフィルムを作製した。得られたフィルムで試験片を作成して、その物性の測定を行った。

【0145】結果を表1と図1に示す。

【0146】

【実施例3】実施例2において用いたゴム状成分に代えて、密度0.915g/m<sup>3</sup>、190°C、2.16kg荷重の条件で測定したMFRが2.0g/10分の、4-メチルペンテン-1をコモノマーとするポリエチレン(エチレン・4-メチルペンテン-1ランダム共重合体)を使用した以外は、実施例2と同様の操作を行った。

【0147】結果を表1と図1に示す。

【0148】

【表1】

表 1

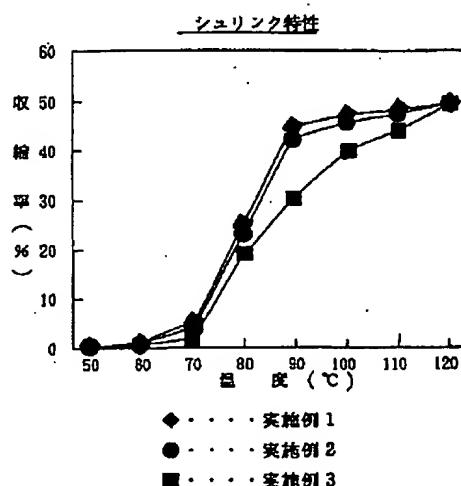
		実施例 1	実施例 2	実施例 3
ヘイズ (%)		0.2	40	17
引張り強度(縦/横)				
破断点応力 (Kg/cm <sup>2</sup> )		550	350	450
破断点伸び (%)		5	9	8
弾性率 (Kg/cm <sup>2</sup> )		27000	20000	22000
フィルム (kg · cm / cm <sup>2</sup> )	23°C 0°C	300 300	3500 3000	2300 2100
引裂強度(縦/横)		-	5/5	5/5
ガス C O <sub>2</sub>		60	95	90
透通性 O <sub>2</sub>		25	30	35
(cm <sup>3</sup> · mm/m <sup>2</sup> · 24hr · atm)				
水蒸気透通性		0.09	0.13	0.11
(g · mm/mm <sup>2</sup> · 24hr)				

## 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、実施例1～3に示す熱収縮性フィルムを50°C～120°Cの範囲で10°C刻みで変化させて加

熱処理した場合の、熱処理温度(°C)と収縮率(%)との関係を示すグラフである。図中、横軸は熱処理温度(°C)を示し、縦軸は収縮率(%)を示す。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int.C1.<sup>6</sup>  
B 2 9 K 105:02  
B 2 9 L 7:00

識別記号 庁内整理番号 F I

技術表示箇所